


**PRODUCTION OF FLUOROPOLYMER**

**Patent number:** JP6211933  
**Publication date:** 1994-08-02  
**Inventor:** FUKUDA KAZUYUKI; HIRAO TAKAYUKI; SOGABE TOSHIO; NAKANO YOSHIKAZU  
**Applicant:** DAIKIN IND LTD  
**Classification:**  
- international: C08F14/18; C07C7/20; C07C11/04; C07C17/42; C07C21/18; C08F2/18; C08F2/22  
- european: C07C17/42; C08F14/18  
**Application number:** JP19930006521 19930119  
**Priority number(s):** JP19930006521 19930119

**Also published as:** WO9417109 (A1)**Abstract of JP6211933**

**PURPOSE:** To avoid the inclusion of chlorine and safely obtain a fluoropolymer of high degree of polymerization prevented from causing environmental disruption, by polymerizing a fluoroolefin monomer in the presence of perfluorocyclobutane. **CONSTITUTION:** At least one monomer selected from fluoroolefins represented by the formulas  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  and  $\text{CF}_2=\text{CFORf}$  is polymerized in the presence of perfluorocyclobutane to give an objective fluoropolymer. In the formulas, Rf is a 1-9C fluoroalkyl group or a fluoropolyether group. The incorporation of perfluorocyclobutane beforehand into a fluoroolefin or its mixture with ethylene serving as the raw material can prevent explosion not only during the storage and transfer of the monomer but also during the polymerization thereof. The amount of the perfluorocyclobutane used for this purpose is preferably 1-20mol% of the monomer from the viewpoint of service conditions.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-211933

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 14/18	M K K	9166-4 J		
C 0 7 C 7/20				
11/04		9280-4H		
17/42				
21/18		9280-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-6521	(71)出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(22)出願日	平成5年(1993)1月19日	(72)発明者	福田 和幸 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(72)発明者	平尾 隆行 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(74)代理人	弁理士 青山 蓑 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含フッ素重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 含フッ素オレフィン(共)重合させて含フッ素(共)重合体を製造する場合に、従来溶媒として用いられてきたR-113やR-114の代替物となるべき物質を提供すると共にこれらフロン物質を用いて製造した含フッ素(共)重合体に生じる着色の問題を解決すること、並びに重合を安全に行う方策を提供する。

【構成】 溶媒としてパーフルオロシクロブタンを用いて含フッ素オレフィン(共)重合させる。溶液重合、懸濁重合、乳化重合等に適用できる。また自己爆発性の含フッ素オレフィンにパーフルオロシクロブタンを加えておけば貯蔵や移送中の爆発を防止できる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式： $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCI}$ および $\text{CF}_2=\text{CFO}$  Rf（式中、Rfは炭素数1～9のフルオロアルキル基またはフルオロポリエーテル基を表す）で表される含フッ素オレフィンよりなる群より選択される少なくとも一種のモノマーをパーフルオロシクロブタンの存在下に重合させることを特徴とする含フッ素重合体の製造方法。

【請求項2】 請求項1のモノマーとエチレンをパーフルオロシクロブタンの存在下に共重合させることを特徴とする含フッ素重合体の製造方法。

【請求項3】 さらに $\text{CH}_2=\text{CFR}'\text{f}$ （式中、R'fは炭素数2～10のフルオロアルキル基を表す）、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_2)_n$ 、または $\text{CH}_2=\text{CFOCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{X}$ （式中、Xは水素、フッ素あるいは塩素を表し、nは1～10の整数である）を加えて共重合させる請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 重合または共重合が水を媒体とする懸濁重合または乳化重合である請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 含フッ素オレフィンまたは含フッ素オレフィンとエチレンの混合物を含んでなるモノマーにパーフルオロシクロブタンを加えることよりなる当該モノマーの自己爆発防止方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は含フッ素重合体の製造方法に関する。更に詳しくは含フッ素オレフィンまたは含フッ素オレフィンとエチレンとを重合または共重合させて含フッ素重合体を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より含フッ素重合体の製造方法としては、塊状、溶液懸濁、乳化重合などが知られており、特に溶液重合法あるいは懸濁重合法が一般によく採用されている。これら溶液重合、懸濁重合においては重合溶媒としてはクロロフルオロカーボンなどの不活性溶媒が通常用いられ、ラジカル開始剤を用いて重合反応が行なわれている。該クロロフルオロカーボンとしては例えばトリクロロトリフルオロエタン（以下R-113と略す）、ジクロロテトラフルオロエタン（以下R-114と略す）等があげられる。しかしながら、これらR-113、R-114は近年その安定性からオゾン層の破壊を招くものとして、その使用が制限され、近い将来全廃されるものである。従って、これらR-113、R-114などの規制フロンにかわる溶媒の使用の検討が必要である。近年、規制フロンの代替化の検討の一環として、分子内に多数の塩素原子を含まない化合物を対象に検討し、オゾン層を破壊させないようにすることが行なわれている。この種の代替フロン化合物としては、例えば

2

$(\text{CH}_2\text{CHF}_2)$  ハイドロクロロフルオロカーボンの一種であるR-142b  $(\text{CH}_2\text{CClF}_2)$ 、R-141b  $(\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{F})$  などが挙げられる。ところが、このような代替フロンの分子内に存在する水素は、含フッ素オレフィンの重合に対して連鎖移動活性を示すので、含フッ素オレフィンの重合溶媒としては必ずしも適さないことが明らかになった。また、汎用の有機溶媒も連鎖移動活性を示すので、含フッ素オレフィンの重合溶媒としては適さない。一方、近年、含フッ素重合体においても高純度化が、半導体、医薬品産業分野で要求されている。高純度化の一つに、ポリマー中に含まれる塩素量を低減することがあげられる。これは特にポリマーの金属との接触による金属の塩素腐食による着色、劣化を抑制する意味で効果的である。その意味で、重合溶媒としてR-113、R-114を用いる場合、極僅かではあるが、連鎖移動した塩素がポリマー中に含有されるため好ましくはない。さらに重合体の製造は安全に行われるべきであるとの当然の要請が存在する。これは不飽和炭化水素、フッ化炭素類の単独、または混合物の高圧圧縮ガスにおいてしばしば自己爆発が生起するので、これを極力抑制する必要があるという意味である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は含フッ素重合体の製造に用いられる溶媒としてのR-113やR-114の代替物となるべき物質を提供して、環境破壊の防止に寄与すると共に、これらフロン物質を用いて製造した含フッ素重合体の不純結合物である塩素の含有量を低下させること、並びに重合を安全に行う方策を提供することを目的とする。

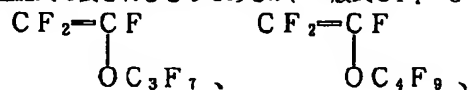
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かかる問題を解決するため種々検討した。その結果、含フッ素オレフィンを主成分とする含フッ素重合体の製造において、重合をパーフルオロシクロブタン存在下に行うことにより上記問題を解決することを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成させた。すなわち本発明は、式： $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCI}$ および $\text{CF}_2=\text{CFORf}$ （式中、Rfは炭素数1～9のフルオロアルキル基またはフルオロポリエーテル基を表す）で表される含フッ素オレフィンよりなる群より選択される少なくとも一種のモノマーをパーフルオロシクロブタン存在下に重合させて含フッ素重合体を製造する方法を要旨とする。また本発明は上記式で表される含フッ素オレフィンよりなる群より選択される少なくとも一種のモノマーとエチレンをパーフルオロシクロブタン存在下に共重合させることをも要旨とする。本発明はさらに、上記含フッ素オレフィンまたはそのエチレンとの混合物にパーフルオロシクロブタンを加えることよりなる当該モノマーの爆発防止方法をも要旨とする。以下本発明を詳細に説明する。

3

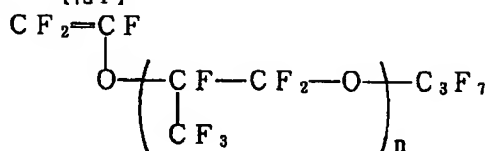
4

【0005】本発明において用いる含フッ素オレフィン  
は、上記式で表されるものであるが、一般式 $CF_2=C$  \*



\* FORFで表される含フッ素オレフィンとしては例えば

【化1】



(但し、 $n=1$ または2)

等が挙げられる。これらの含フッ素オレフィンを単独で  
重合させる場合のみならず、含フッ素オレフィンの2種  
以上を共重合させる場合にも本発明を適用できる。共重  
合中、好ましい含フッ素オレフィンの組合せとして  
は、テトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオリド、  
テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニル  
エーテル等を挙げることができる。共重合の場合、用い  
る含フッ素モノマーのモル比は限定されるものではな  
い。得られる重合体の物性上、特に好ましい範囲を例示  
すれば、上記テトラフルオロエチレン/ビニリデンフル  
オリド共重合体においてモル比で5:95~95:5、い  
っそ好ましくは18:82~22:78であり、テトラ  
フルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエー  
テル共重合体ではパーフルオロアルキルビニルエー  
テルの含有量が1.0~50.0重量%であるものである。

【0006】本発明は上記の含フッ素オレフィンとエチ  
レンの共重合の場合にも適用できる。この場合、2以上  
の含フッ素オレフィンを使用してもよい。好ましいモノ  
マーの組合せとしては、テトラフルオロエチレン/エ  
チレン、クロロトリフルオロエチレン/エチレンを挙げ  
ることができる。共重合におけるエチレンと含フッ素オ  
レフィンのモル比としては、一般に70:30~30:7  
0の範囲である。得られる重合体の物性上、特に好まし  
い組成を例示すれば、上記エチレン/テトラフルオロエ  
チレン共重合体およびエチレン/クロロトリフルオロエ  
チレン共重合体において、モル比で30:70~70:3  
0である。

【0007】本発明の含フッ素重合体の製造に際しては  
高温機械特性等の物性を改良するため、変性剤としての  
種々のモノマーを添加し、共重合させることができる。  
かかる変性剤としては、式： $CH_2=CFR'f$  (式中、  
 $R'f$ は炭素数1~10のフルオロアルキル基を表す)、  
 $CH_2=C(CF_3)_2$ 、 $CH_2=CFOCH_2(CF_2)_nX$   
(式中、 $X$ は水素、フッ素あるいは塩素、 $n$ は1~10  
の整数を表す)で表されるモノマーが例示できる。これ  
らの単量体は、用いる全モノマーの0.5~20重量  
%、好ましくは1.0~10.0重量%の範囲で使用す  
る。

【0008】また本発明の共重合体の製造に際しては、

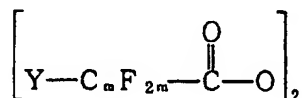
分子重調節の為、通常の連鎖移動剤、例えばシクロヘキ  
サン、 $n$ -ペンタン、 $n$ -ヘキサン、イソペンタン、メタ  
ノール、エタノールを用いることができ、また必要な場  
合には四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化  
メチルなどを用いることもできる。

【0009】本発明は上記含フッ素オレフィンの重合あ  
るいはエチレンと上記含フッ素オレフィンとの共重合  
を、パーフルオロシクロブタン（以下C-318と略す  
ことがある）の存在下に行うことを特徴とするものであ  
る。C-318はテトラフルオロエチレン製造工程ある  
いはヘキサフルオロプロピレン製造工程中の副生物とし  
て豊富に生成するので、かかる工程中からC-318純  
品を得て本発明に利用できる。ヘキサフルオロプロピ  
レン製造工程中に副生するものは、C-318の外に、パー  
フルオロ-1-ブテン、パーフルオロ-2-ブテンな  
どがある。しかしながらこれらは精留により分離するこ  
とが困難である。そこで分離方法としては二重結合を有  
するパーフルオロ-1-ブテン、パーフルオロ-2-ブ  
テンに水素、塩素、臭素、フッ素、フッ化水素、メタノ  
ールなどを付加することにより飽和化合物とすると、目  
的物C-318と精留により分離することができる。

【0010】重合方式としては溶液重合、懸濁重合、乳  
化重合等公知の方法を採用できる。すなわち溶液重合で  
はパーフルオロシクロブタンを溶媒として用い、これに  
含フッ素オレフィンまたはエチレン/含フッ素混合物か  
らなるモノマーを溶解させた系について重合を行う。懸  
濁重合あるいは乳化重合ではモノマーをパーフルオロシ  
クロブタンに溶解させた溶液を水にそれぞれ分散または  
乳化させた系について重合を行う。モノマーにパーフル  
オロシクロブタンを加えて気相で重合を行う場合もあ  
る。工業的には水性媒体中での懸濁重合が好ましい。C  
-318の使用量は水に対し10~100重量%とする  
のが懸濁分散性、経済性の面から好ましい。本発明の方  
法において、媒体を入れた重合容器に使用するすべての  
モノマーを一時に加えることも可能であるが、用いるモノ  
マーの一部のみを仕込み、重合を行わせ、消費された  
モノマーに見合うモノマーを補給しながら重合を行うの  
が好ましい。具体的には、一定の圧力を維持するようモノ  
マーを重合系に供給する方法を採用できる。

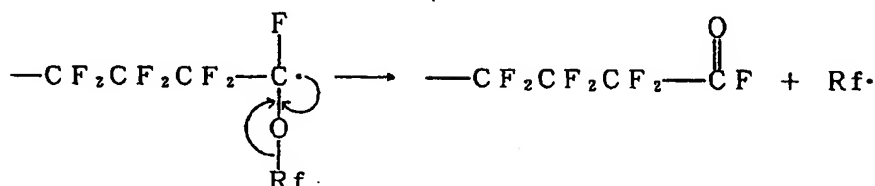
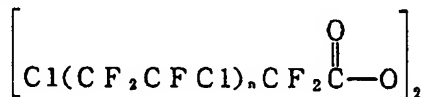
【0011】重合開始剤としては有機過酸化物を用いる。好ましい有機過酸化物としては、一般式：

【化2】



(式中、Yは水素、フッ素または塩素を表し、nは2～8の整数である)で示される過酸化物が挙げられ、具体的にはジパーフルオロプロピオニルパーオキサイド、ジ(ω-ヒドロパーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロパーフルオロプロピオニル)パーオキサイドなどが例示できる。また式：

【化3】



(式中、Rfはフルオロアルキル基を表す)このようなケースでは特に開始剤の分解性及び末端安定性を考慮に入れると比較的低温、例えば0～25℃程度が好ましい。エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体においては、エチレン-エチレン連鎖生成による耐熱性の低下を避ける為には一般に低温が好ましい。

【0013】重合圧力は通常0～50 kg/cm<sup>2</sup> Gであってよく重合操作は1～20 kg/cm<sup>2</sup> Gの比較的低压が望ましい。ただし、重合圧力は用いる溶媒の量ならびに蒸気圧、重合温度などの他の重合条件に応じて適宜定められる。

【0014】本発明の含フッ素オレフィンの重合、あるいはエチレンと含フッ素オレフィンとの共重合において、自己分解爆発を起こすことがあるが、本発明のパーフルオロシクロブタンは、かかる爆発を防止する効果を有する。例えば、エチレン-テトラフルオロエチレンの組成が50:50～40:60モル%の比の範囲では約8 kg/cm<sup>2</sup> Gで爆発範囲に属するため重合圧力が8 kg/cm<sup>2</sup> G以上では安全な操作が保証できない。パーフルオロシクロブタンを全モノマーに対して、5モル%添加することにより爆発限界が18 kg/cm<sup>2</sup> G以上に上昇した。さらに、かかる混合ガスにC-318を10モル%添加することにより20 kg/cm<sup>2</sup> Gでも爆発範囲に入らないことが明らかになった。これらのことより追加モノマー混合ガスにC-318を合計量に対して1～20モル%添加することにより、重合圧力10～50 kg/cm<sup>2</sup> Gにお

\* (式中、nは1～10の整数である)で示される過酸化物、たとえばジ(トリクロロパーフルオロヘキサノイル)パーオキサイドなども好ましい。さらにジイソブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、イソブチルパーオキサイドなどのハイドロカーボン系の有機過酸化物も適当なものとして挙げられる。重合開始剤は全モノマーに対して一般に0.01～1重量%用いる。

【0012】重合温度は特に限定されたものではないが一般的には0～100℃である。テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体においては、重合温度が高くなると下式のような末端のβ-解離が起こりやすく不安定末端が生成しやすくなる。

【化4】

\*

いても安全に重合反応を行うことが可能になった。

【0015】爆発はモノマーの貯蔵および移送時にも起こり得るが、本発明のパーフルオロシクロブタンはかかる場合の爆発をも防止できる。従って原料となる含フッ素オレフィン(混合物である場合を含む)、またはエチレンと含フッ素オレフィン(混合物である場合を含む)にあらかじめパーフルオロシクロブタンを混合しておけばモノマーの貯蔵および移送中の爆発が防止できるのみならず、重合中の爆発をも防止できる。この目的で使用するパーフルオロシクロブタンは使用条件から、特に好ましくはモノマーの1～20モル%である。

【0016】

【実施例】次に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。なお共重合体の物性値は、次の様にして測定した。融点：パーキン-エルマーI型 DSC装置を用い、10℃/分の速度で昇温した時の融解ピークを記録し、極大値に対応する温度を融点とする。

メルトフローレート(M.F.R値)：高化式フローテスターを使用し、荷重5 kgの下に、内径2 mmおよび長さ8 mmのノズルを通して、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体に対しては300℃、ビニリデンフルオリド-テトラフルオロエチレン共重合体に対しては230℃で押し出し、単位時間当たりの押し出量を測定した。

溶融粘度：高化式フローテスターを使用し、荷重7 kgの下に、内径2 mmおよび長さ8 mmのノズルを通し、380℃で押し出すことにより測定した。

塩素分析：放射化分析法にて測定した。

【0017】実施例1

内容積4 lのガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水1040gを入れ真空にし、溶媒C-318 800gを入れて槽内温度を15℃に保った。パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)40gを仕込み、攪拌下テトラフルオロエチレンを3.6kg/cm<sup>2</sup>Gまで圧入した。次いでジ(ω-ヒドロパーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド3.2gを仕込んで重合を開始した。重合の進行と共に圧力が低下するので、0.5kg/cm<sup>2</sup>G低下したとき、すなわち槽内圧力が3.1kg/cm<sup>2</sup>Gになった所でテトラフルオロエチレンを3.6kg/cm<sup>2</sup>Gまで圧入する。この操作を40回行い重合を終了した。重合時間は2.1時間であった。重合終了後内容物を回収し、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)共重合体粉末270gを得た。共重合体中のパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)含有量は3.2重量%であった。融点309.4℃、熔融粘度4.09×10<sup>4</sup>ポイズ(380℃)、塩素含有量0 ppm。

【0018】比較例1～6

表1に示す種類の溶媒を用いて実施例1と同様にして含フッ素重合体を製造した。結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

種 類	溶 媒	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例1
		ジクロロテトラフルオロエタン	1,1,1,1,2,2-ヘキサフルオロエタン	1,1,1,2,2,2-ヘキサフルオロエタン	1,1,1,2,2,2-ヘキサフルオロエタン	1,1,1,2,2,2-ヘキサフルオロエタン	1,1,1,2,2,2-ヘキサフルオロエタン	1,1,1,2,2,2-ヘキサフルオロエタン
量	g	800	800	800	800	800	800	800
圧入破壊係数		0.8	0.02	0	0.1	<0.05	0	0
収 量	g	287	284	353	386	350	330	270
熔融粘度	10 <sup>4</sup> ポイズ	500	0.36	1.2	6.9	23.2	0.29	409
融 点	℃	313	309	307	304	311	308	309
塩素含有量	ppm	3.0	8.0	1.7	11.0	9.0	20	0

【0020】この表からも明らかなように分子内に水素を有する含フッ素溶媒は、いずれもテトラフルオロエチレン-パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体の分子量を低下せしめる。本発明の方法重合溶媒としてC-318を使用すればR-114に匹敵する収率、熔融粘度で必要な場合高分子量の重合体を得ることができるという本質的優位性を理解できる。次にテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体及びビニリデンフルオリド-テトラフルオロエチレン共重合体の製造に対して、C-318を重合溶媒とすることを特徴とする方法の実施例及びそれに対する比較例について説明する。

## 【0021】実施例2

内容積500lのガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水200lを入れ真空にし、C-318 200kgを入れて槽の温度を35℃に保った。これに $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , H 830g及びシクロヘキサン400gを仕込み、攪拌下テトラフルオロエチレン/エチレン/C-318混合ガス(モル比73.8:16.2:10)を8.5kg/cm<sup>2</sup>Gまで圧入した。次いでジイソプロピルパーオキシジカーボネート400gを仕込んで重合を開始した。重合の進行と共に圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン/エチレン/ $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , H/C-318(モル比47.9:41.6:1.5:9.0)を追加圧入して重合圧力を8.5kg/cm<sup>2</sup>Gに保った。重合を81時間行った。重合終了後、内容物を回収し重合体粉末143.9kgを得た。得られた共重合体の組成はテトラフルオロエチレン:エチレン: $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , H=54.1:44.5:1.4(モル比)であった。融点265.0℃, M.F.R(300℃)=22.3g/10分、塩素含有量0ppm。

## 【0022】実施例3

内容積4lのガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水1lを入れ、真空にしC-318 0.84kgを入れて槽内温度を35℃に保った。これに $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , H 6.1g及びシクロヘキサン2.8gを仕込み、攪拌下テトラフルオロエチレン/エチレン/C-318混合ガス(モル比73.5:16.5:10)を12kg/cm<sup>2</sup>Gまで圧入した。次いでジイソプロピルパーオキシジカーボネート4gを仕込んで重合を開始した。重合の進行と共に圧力が低下するのでテトラフルオロエチレン/エチレン/ $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , H/C-318(モル比47.1:40.2:3.5:9.3)を追加圧入して重合圧力を12kg/cm<sup>2</sup>Gに保った。重合を7時間行った。重合終了後内容物を回収し、重合体粉末246gを得た。共重合体の組成はテトラフルオロエチレン:エチレン: $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , H=52.0:44.4:3.6(モル比)であった。融点268.5℃, M.F.R(300℃)=12.4g/10分、塩素含有量0ppm。

## 【0023】比較例7

内容積500lのガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水200lを入れ真空にし、R-114(ジクロロテトラフルオロエタン) 200kgを入れて槽内温度を35℃に保った。これに $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , H 930g、シクロヘキサン1300gを仕込み攪拌下テトラフルオロエチレン/エチレン混合ガス(モル比81.7:18.3)を7.5kg/cm<sup>2</sup>Gまで圧入した。次いでジイソプロピルパーオキシジカーボネート400gを仕込んで重合を開始した。重合の進行と共に圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン/エチレン/ $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , H(モル比51.5:46.3:2.2)を追加圧入して重合圧力を7.5kg/cm<sup>2</sup>Gに保った。重合を3

8時間行った。重合終了後内容物を回収し、重合体粉末140kgを得た。共重合の組成はテトラフルオロエチレン:エチレン: $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , H=51.5:46.3:2.2(モル比)であった。融点268.4℃, M.F.R(300℃)=4.3g/10分、塩素含有量3.2ppm。

## 【0024】比較例8

内容積4lのガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水1lを入れ、真空にし、R-114 1kgを入れて槽内温度を35℃に保った。これに $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , H 5.5g、シクロヘキサン4.0gを仕込み攪拌下テトラフルオロエチレン/エチレン混合ガス(モル比82:18)を7.5kg/cm<sup>2</sup>Gまで圧入した。次いでジイソプロピルパーオキシジカーボネート4gを仕込んで重合を開始した。重合の進行と共に圧力が低下するのでテトラフルオロエチレン/エチレン/ $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , H(モル比50.4:46.6:3.0)を追加圧入して重合圧力を7.5kg/cm<sup>2</sup>Gに保った。重合を3.5時間行った。重合終了後内容物を回収し、重合体粉末100gを得た。共重合の組成はテトラフルオロエチレン:エチレン: $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , H=50.4:46.6:3.0(モル比)であった。融点268.4℃, M.F.R(300℃)=9.28g/10分、塩素含有量3.8ppm。

## 【0025】実施例4

内容積500lのガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水250lを入れ真空にし、C-318 250kgを入れて槽内温度を37℃に保った。攪拌下テトラフルオロエチレン-ビニリデンフルオリド/C-318混合ガス(モル比18:72:10)を12.0kg/cm<sup>2</sup>Gまで圧入した。次いでイソブチルパーオキサイド320gを仕込んで重合を開始した。重合の進行と共に圧力が低下するのでテトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオリド/C-318(モル比18.2:72.7:9.1)混合ガスを追加圧入し、重合圧力を12.0kg/cm<sup>2</sup>Gに保った。5時間毎にイソブチルパーオキサイド150gを追加圧入した。重合を24時間行なった。重合体粉末140kgを得た。共重合体の組成はテトラフルオロエチレン:ビニリデンフルオリド=20:80(モル比)であった。融点130℃, M.F.R(230℃)=20g/10分、塩素含有量0ppm。

## 【0026】比較例9

内容積500lのガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水250lを入れ真空にし、R-114 250kgを入れて槽内温度を37℃に保った。攪拌下テトラフルオロエチレン-ビニリデンフルオリド混合ガス(モル比20:80)を8.5kg/cm<sup>2</sup>Gまで圧入した。次いでイソブチルパーオキサイド320gを仕込んで重合を開始した。重合の進行と共に圧力が低下するのでテトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオリド(モル比20:80)混合ガスを追加圧入し、重合圧力を8.5kg/cm<sup>2</sup>Gに保った。重合を3

cm<sup>3</sup> Gに保った。5時間毎にイソブチリルパーオキサイド150gを追加圧入した。重合を25時間行なった。重合体終了後内容物を回収し重合体粉末140kgを得た。共重合体の組成はテトラフルオロエチレン:ビニリデンフルオリド=20:80(モル比)であった。融点130°C、M.F.R(230°C)=19.8g/10分、塩素含有量4.2 ppm。

【0027】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明のバー\*

\*フルオロシクロブタンを用いると含フッ素オレフィンと重合させ、またはエチレンと含フッ素オレフィンを共重合させて含フッ素重合体を製造する場合に高重合度の重合体を得ることができる。したがって従来用いられてきたR-113やR-114の代替物として使用できる。またR-113等で認められる重合体中への塩素の混入を回避することができる。さらに本発明の方法によれば重合の安全性が高まる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 2/18	MBF	7442-4J		
2/22	MBM	7442-4J		
	ZAB	7442-4J		

(72)発明者 曾我部 利雄  
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 中野 嘉計  
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内